

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

50

Int. Cl.: C 07 c, 63/26

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o, 14

10

Offenlegungsschrift 2116212

11

Aktenzeichen: P 21 16 212.9

21

Anmeldetag: 2. April 1971

22

Offenlegungstag: 17. Februar 1972

43

Ausstellungsriorität: —

30

Unionspriorität

31

Datum: 2. April 1970

32

Land: V. St. v. Amerika

33

Aktenzeichen: 25251

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: FMC Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Jung, E., Dr.-Chem. Dr. phil.;
Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;
Schirdehahn, J., Dipl.-Phys. Dr. rer. nat.; Patentanwälte,
8000 München

72

Als Erfinder benannt: Ager jun., John Winfrid, Princeton, N. J. (V. St. A.)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

DIPL.-CHEM. DR. ELISABETH JUNG
DIPL.-CHEM. DR. VOLKER VOSSIUS
DIPL.-PHYS. DR. JÜRGEN SCHIRDEWAHN
PATENTANWALTE

2. April 1971
8 MÜNCHEN 23,
CLEMENSSTRASSE 30
TELEFON 345067
TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN
TELEX 5-29688

2116212

u.Z.: F 911 C (Vo/kä)

Case 5402

FMC CORPORATION

New York, N.Y., V.St.A.

" Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure "

Priorität: 2. April 1970, V.St.A., Nr. 25 251

Terephthalsäure wird im allgemeinen durch Oxydation von p-Xylol entweder in einem einstufigen Verfahren oder in einem mehrstufigen Verfahren über p-Toluylsäure als wesentliches Zwischenprodukt hergestellt. Bei den meisten Verfahren werden Metallkatalysatoren verwendet, die beim Aufarbeiten des Produktes aus dem rohen Reaktionsgemisch wiedergewonnen werden müssen. Diese Katalysatoren sind teuer und sie stellen eine Quelle einer möglichen Umweltverschmutzung dar, wenn sie nicht ausreichend abgetrennt werden. Da die Wiedergewinnung der Katalysatoren kostspielig ist, sind Verfahren, die ohne Metallkatalysatoren auskommen, sehr erwünscht, sofern sie nicht andere Kosten und Verschmutzungsprobleme mit sich bringen.

In der britischen Patentschrift 793 192 ist ein Verfahren zur Oxydation von p-Toluylsäure zu Terephthalsäure in Abwesenheit von Metallkatalysatoren beschrieben, bei dem das Ausgangsprodukt mit Luft bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck unter

209808/1877

1971-04-02 14:43:00

Verwendung 40prozentiger Salpetersäure als Suspendiermedium behandelt wird. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass zwar ein wesentlicher Teil der Oxydation durch elementaren Sauerstoff durch erfolgt, trotzdem/erhebliche Mengen an Salpetersäure verbraucht werden und sämtliche Abgase gewaschen werden müssen, um eine Verschmutzung der Atmosphäre durch nitrose Gase zu vermeiden.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure durch Oxydation von p-Toluylsäure und bzw. oder p-Xylol mit Sauerstoff oder freien Sauerstoff enthaltenden Gasen in flüssiger Phase und in einem wasserhaltigen Medium zu schaffen, das die Nachteile des in der britischen Patentschrift 793 192 beschriebenen Verfahrens nicht aufweist. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure durch Oxydation von p-Toluylsäure und bzw. oder p-Xylol in flüssiger Phase in einem wasserhaltigen Medium mit Sauerstoff oder freien Sauerstoff enthaltenden Gasen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Umsetzung in Wasser und in Gegenwart von 0,04 bis 20 Mol Bromwasserstoff je Mol zu oxydierende Verbindung und bei Verwendung von Xylol noch zusätzlich mindestens 10 Gewichtsprozent, bezogen auf Xylol, Aktivkohle unter einem Druck des freien Sauerstoff enthaltenden Gases von mindestens 3,5 at (gemessen bei Raumtemperatur) bei Temperaturen von 150 bis 250°C durchführt.

Vorzugsweise wird die Umsetzung in Gegenwart von zusätzlich 5 bis 25 % Salpetersäure (berechnet als 100prozentige HNO_3), bezogen auf Bromwasserstoff, durchgeführt. Dies entspricht einer Menge von etwa 0,01 bis 0,1 Mol Salpetersäure je Mol p-Xylol und bzw. oder p-Toluylsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in wässrigem Medium durchgeführt. Das Mengenverhältnis von Wasser zu p-Toluylsäure und bzw. oder p-Xylol ist nicht kritisch. Es ist lediglich erforderlich, soviel Wasser zu verwenden, dass der eingesetzte Bromwasserstoff und die gegebenenfalls verwendete Salpetersäure gelöst wird und das Reaktionsgemisch sich leicht handhaben lässt. Das Molverhältnis von Wasser zu oxydierender Verbindung kann von etwa 6 : 1 bis etwa 8000 : 1 betragen.

Als Oxydationsmittel wird reiner Sauerstoff oder ein Gemisch von Reiner Sauerstoff ist bevorzugt. Sauerstoff mit anderen Gasen verwendet. Der Sauerstoff wird dem Reaktionsgemisch unter einem Druck von mindestens etwa 3,5 at, gemessen bei Raumtemperatur, zugeführt. Der Druck kann bis zu etwa 35 at betragen. Höhere Drücke ergeben keine wesentliche Verbesserung. Die Reaktionstemperatur kann in einem Bereich von etwa 150 bis 250°C liegen. Unterhalb 150°C ist die Reaktion verlangsamt, während oberhalb 250°C Nebenreaktionen auftreten.

Zur Katalyse der Oxydationsreaktion ist Bromwasserstoff unbedingt erforderlich. Damit die Reaktion abläuft sind mindestens etwa 0,04 Mol Bromwasserstoff je Mol zu oxydierende Verbindung notwendig. Optimale Ergebnisse werden mit etwa 0,1 Mol Bromwasserstoff je Mol zu oxydierender Verbindung erhalten. Beim Arbeiten in Abwesenheit von Salpetersäure sind jedoch erheblich grös-

sere Mengen erforderlich, nämlich bis zu äquimolaren Mengen. Bromwasserstoff kann auch in grösseren Mengen verwendet werden, doch ist dies nicht wirtschaftlich. In Versuchen wurden bis zu 20 Mol Bromwasserstoff je Mol zu oxydierende Verbindung eingesetzt.

Die Umsetzung kann in Gegenwart von zusätzlicher Salpetersäure durchgeführt werden. Salpetersäure ist billiger als Bromwasserstoff. Zur katalytischen Beschleunigung der Reaktion genügen sehr geringe Mengen Salpetersäure, die wesentlich wirksamer sind als die gleichen Mengen von zusätzlichem Bromwasserstoff. In/bevorzugt verwendeten Katalysatorgemischen werden etwa 5 bis 25 % Salpetersäure (berechnet als 100prozentige HNO_3), bezogen auf Bromwasserstoff, verwendet. Dies ist eine sehr geringe Menge, bezogen auf das Gewicht der zu oxydierenden Verbindung. Sie liegt in der Grössenordnung von weniger als 1 / bis zu einigen Gewichtsprozent.

Bei der Oxydation von p-Toluylsäure genügt Bromwasserstoff, vorzugsweise zusammen mit Salpetersäure, als Katalysator. Zur Oxydation von p-Xylol muss dem Reaktionsgemisch jedoch noch Aktivkohle zugesetzt werden, um die Reaktion durchführen zu können. Es werden mindestens etwa 10 Gewichtsprozent Aktivkohle, z.B. Holzkohle, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten p-Xylols, verwendet. Es können bis zu 300 % verwendet werden. Da sich die Aktivkohle leicht wiedergewinnen lässt und wieder verwendet werden kann, spielt die verwendete Menge wirtschaftlich keine Rolle.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr hoch. Die Reaktionszeiten betragen von etwa 10 Minuten bis zu etwa 1 Stunde. Wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und der Verwendung von Wasser als Reaktionsmedium lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren leicht kontinuierlich in einem Überflussreaktor mit der geeigneten Verweilzeit durchführen.

Die Ausbeute an Terephthalsäure aus Xylol beträgt bis zu etwa 70 bis 80 % bei sehr hohen Umsetzungsgraden. Die Ausbeute an Terephthalsäure aus p-Toluylsäure beträgt etwa 90 %.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

B e i s p i e l 1

Ein Autoklav aus Titan, der mit Glas ausgekleidet ist, wird mit einem Gemisch von 6,8 (0,05 Mol) p-Toluylsäure, 2 ml (0,016 Mol) Xylol, 25 ml Wasser, 0,4 g (0,005 Mol) Bromwasserstoff und 0,05 g (0,0008 Mol) Salpetersäure beschickt. Ferner wird Sauerstoff bis zu einem Druck von 21 at, gemessen bei Raumtemperatur, aufgepresst. Sodann wird das Gemisch 15 Minuten auf 200°C erhitzt. Es werden 9,5 g Terephthalsäure erhalten. Ausbeute 86 % der Theorie, Umsatz 100 %.

B e i s p i e l 2

Der in Beispiel 1 verwendete Autoklav wird mit einem Gemisch von 6,7 g (0,05 Mol) p-Toluylsäure, 2 ml (0,016 Mol) p-Xylol, 0,4 g (0,005 Mol) Bromwasserstoff und 0,19 g (0,0016 Mol) Salpetersäure sowie 25 ml Wasser beschickt. Dann wird Sauerstoff bis zu einem Druck von 21 at, aufgepresst. Hierauf wird das Gemisch 30 Minuten auf 180°C er-

209808/1877

hitzt. Ausbeute 8,9 g Terephthalsäure (81 % der Theorie).

B e i s p i e l 3

Der in Beispiel 1 verwendete Autoklav wird mit einem Gemisch von 2 ml (0,016 Mol) p-Xylol, 25 ml Wasser, 0,75 g (0,0093 Mol) Bromwasserstoff sowie 2,0 g Aktivkohle beschickt. Sauerstoff wird bis zu einem Druck von 14 at aufgepresst. Danach wird die Beschickung 15 Minuten auf 220°C erhitzt. Nach dem Aufarbeiten werden 1,6 g Terephthalsäure erhalten. Ausbeute 60 % der Theorie, Umsatz 100 %.

B e i s p i e l 4

Der in Beispiel 1 verwendete Autoklav wird mit einem Gemisch von 2 ml (0,016 Mol) p-Xylol, 25 ml Wasser, 0,4 g (0,005 Mol) Bromwasserstoff, 0,05 g (0,0008 Mol) Salpetersäure und 1 g Aktivkohle (Holzkohle) beschickt. Sodann werden 14 at Sauerstoff aufgepresst. Das Gemisch wird 15 Minuten auf 200°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt mit 10 ml Hexan extrahiert, und nicht umgesetztes Xylol wird gaschromatographisch bestimmt. Die wässrige Lösung wird mit einer Base alkalisch gemacht, von der Aktivkohle abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Es werden 1,5 g Terephthalsäure erhalten. Ausbeute 57 % der Theorie. Umsatz 95 %.

Gegenüber dem in Beispiel 3 beschriebenen Verfahren wurden 0,35 g Bromwasserstoff durch 0,05 g Salpetersäure ersetzt. Mit nur der Hälfte der vorhandenen Aktivkohle sind die Ausbeuten nahezu gleich.

B e i s p i e l 5

Der in Beispiel 1 verwendete Autoklav wird mit einem Gemisch von 2 ml (0,016 Mol) p-Xylol, 2,3 g (0,029 Mol) Bromwasserstoff, 0,3 g (0,0048 Mol) Salpetersäure, 150 ml Wasser und 12 g Aktivkohle beschickt. Sodann werden 14 at Sauerstoff aufgepresst. Das Gemisch wird 15 Minuten auf 200°C erhitzt und danach aufgearbeitet. Ausbeute 1,7 g Terephthalsäure (66 % der Theorie).

B e i s p i e l 6

Der in Beispiel 1 verwendete Autoklav wird mit 6,8 g (0,05 Mol) p-Toluylsäure, 0,4 g (0,005 Mol) Bromwasserstoff, 0,05 g (0,0008 Mol) Salpetersäure und 25 ml Wasser beschickt. Sodann werden 14 at Sauerstoff aufgepresst, und hierauf wird der Autoklav 15 Minuten auf 180°C erhitzt. Ausbeute 7,4 g Terephthalsäure. Ausbeute 88 % der Theorie, Umsatz 100 %.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure durch Oxydation von p-Toluylsäure und bzw. oder p-Xylol in flüssiger Phase in einem wasserhaltigen Medium mit Sauerstoff oder freien Sauerstoff enthaltenden Gasen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Wasser und in Gegenwart von 0,04 bis 20 Mol Bromwasserstoff je Mol zu oxydierende Verbindung und bei Verwendung von Xylol noch zusätzlich mindestens 10 Gewichtsprozent, bezogen auf Xylol, Aktivkohle unter einem Druck des freien Sauerstoff enthaltenden Gases von mindestens 3,5 at (gemessen bei Raumtemperatur) bei Temperaturen von 150 bis 250°C durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart von zusätzlich 5 bis 25 % Salpetersäure (berechnet als 100prozentige HNO_3), bezogen auf Bromwasserstoff, durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart von 0,04 bis 1,0 Mol Bromwasserstoff je Mol zu oxydierende Verbindung durchführt.